(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-68110 (P2001-68110A)

(43)公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)		
H01M	4/58		H 0 1 M	4/58		5 H O O 3		
	4/02			4/02	D	5H014		
					С	5H029		
	10/40			10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特顧平11-241183 (71)出顧人 000005108 株式会社日立 (22)出顧日 平成11年8月27日(1999.8.27) 東京都千代田 (71)出願人 000001203 新神戸電機株式 東京都中央区 (72)発明者 武内 藩士 茨城県日立市 式会社日立製作 (74)代理人 100061893
(22)出顧日 平成11年8月27日(1999.8.27) 東京都千代田區 (71)出顧人 000001203 新神戸電機株式 東京都中央区 (72)発明者 武内 潘士 茨城県日立市式 式会社日立製作
(71)出願人 000001203 新神戸電機株式 東京都中央区 (72)発明者 武内 潘士 茨城県日立市 式会社日立製
新神戸電機株式 東京都中央区 (72)発明者 武内 潘士 茨城県日立市 式会社日立製作
東京都中央区 (72)発明者 武内 潘士 茨城県日立市 式会社日立製作
(72)発明者 武内 潘士 茨城県日立市 式会社日立製作
茨城県日立市 式会社日立製
式会社日立製作
式会社日立製作
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
i橋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池とそれを搭載した電気装置

(57)【要約】

【課題】安全性と充放電サイクル特性の優れたリチウム 二次電池の提供。

【解決手段】遷移金属複合酸化物正極、電解液および負極を有するリチウム二次電池において、前記負極は非晶質炭素と炭素繊維で構成された複合負極でり、遷移金属複合酸化物正極は、組成式Li1+xMn2-xO4(但し、0<x<0.33)あるいは該遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部を他の元素で置換したものであるリチウム二次電池。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属複合酸化物正極、電解液および 負極を有するリチウム二次電池において、前記負極は非 晶質炭素と黒鉛質炭素繊維で構成された複合負極である ことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔dooz=0.350~0.390 nm, 平均粒径が1~30μm、

前記黒鉛質炭素繊維が気相成長炭素繊維であり(002)面の面間隔 doo2=0.335~0.349 nm, 平均繊維径が0.1~5μm, 平均繊維長が150μm未満である複合負極を用い、

該複合負極中の黒鉛質炭素繊維の含有量が、非晶質炭素 と黒鉛質炭素繊維の和に対して0.5~20重量%にな るよう複合化した請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔doo2=0.350~0.390 nm, 平均粒径が1~30μm、

前記黒鉛質炭素繊維がピッチ系炭素繊維であり、該炭素 繊維の(002)面の面間隔 dooz = 0.335~0.3 44 nm, 平均繊維径が5~20 μm, 平均繊維長が1 50 μm未満である複合負極を用いた請求項1に記載の リチウム二次電池。

【請求項4】 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002) 面の面間隔doo2=0.350~0.390 nm, 平均粒径が1~30μm、

前記黒鉛質炭素繊維が(002)面の面間隔 $doo_2 = 0$. 340~0.350 nm, 平均繊維径が0.005~0. 1 μ m, 平均繊維長が150 μ m未満である複合負極を用いた請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記複合負極中の黒鉛質炭素繊維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して0.1 ~50重量%になるよう複合化した請求項3または4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 金属リチウムに対する電位が3~6 Vの 領域でリチウムが挿入、離脱するリチウムと遷移金属の 複合酸化物を正極とし、多孔質樹脂シートのセパレー タ、および、非水電解液もしくは固体電解質を有する請 求項1~4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記複合酸化物が、スピネル構造のリチウムとマンガンを含む請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 請求項1~7のいずれかに記載のリチウム二次電池の単数、または、複数を直列または並列に接続した組電池を搭載したことを特徴とする電気装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池 に係わり、安全性が大であって充放電サイクル特性に優 れたリチウム二次電池とそれを搭載した電気装置に関す る。 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の正極活物質として、 遷移金属の酸化物、負極活物質としてリチウム金属、黒 鉛および非晶質炭素と、非水溶媒に種々の塩を溶解させ た電解液を用いたリチウム二次電池が、高エネルギー密 度型二次電池として注目されている。

【 0 0 0 3 】 リチウム二次電池の正極活物質として、一般にLiCoO2, LiNiO2やLiMn2O4が用いら 10 れている。これら正極活物質の示差走査熱量計 (DSC)の分析結果から、放電容量は低いもののLiMn2 O4が安全性の高いことが知られている。

【0004】一方、リチウム二次電池の負極として、従来、Li金属およびLi-Al, Li-Pb等の合金が用いられてきたが、これらの電池は、樹脂状リチウム(テンドライトリチウム)の析出による正負両極の短絡や、サイクル寿命が短く、エネルギー密度が低いと云う欠点があった。最近ではこれらの問題点を解決するため炭素材を負極に用いる研究が活発である。

20 【0005】この種の負極は、例えば、特開平5-28 3061号公報に開示されており、その構成は、炭素粒 子および炭素繊維を複合化したカーボン材よりなるリチ ウム二次電池用負極に関するものである。これによっ て、高率放電特性に関係する導電性を改善し、高容量 で、かつ、リサイクル寿命の長い電池が得られるとして いる。

【0006】しかし、この複合材を塗布して電極を作製したときの充填密度に関する効果が明確ではなかった。

【0007】また、正極に TiS_2 , MoS_2 などの2V級の活物質を使用しているときは、特に、問題がなかったが、 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ などのように4V級の正極材と組み合わせたときに正極材からの遷移金属の溶出による負極の劣化が大きくなり、電池のサイクル劣化が大きくなると云う問題あった。

[0008]

30

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記に鑑み、導電性に優れ、充填密度の高い負極を構成し、リサイクル特性に優れた4V強の正極材とを組み合わせたリチウム二次電池、並びに、それを搭載した電気装置を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題 を解決するため種々検討し、それに基づき本発明を完成 するに至った。本発明の要旨は次のとおりである。

【0010】[1] 遷移金属複合酸化物正極、電解液 および負極を有するリチウム二次電池において、前記負 極は非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維で構成された複合負極 であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0011】 [2] 前記非晶質炭素はX線回折法により り求めた (002) 面の面間隔dooz=0.350~0.

3

390nm,平均粒径が $1\sim30\mu$ m、前記黒鉛質炭素繊維が気相成長炭素繊維であり(002)面の面間隔 d $002=0.335\sim0.349$ nm,平均繊維径が $0.1\sim5\mu$ m,平均繊維長が 150μ m未満である複合負極を用い、該複合負極中の黒鉛質炭素繊維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して $0.5\sim20$ 重量%になるよう複合化した請求項1に記載のリチウム二次電池。

【0012】 [3] 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔doo2=0.350~0.390nm, 平均粒径が1~30μm、前記黒鉛質炭素繊維がピッチ系炭素繊維であり、該炭素繊維の(002)面の面間隔doo2=0.335~0.344nm, 平均繊維径が5~20μm, 平均繊維長が150μm未満である複合負極を用いた前記のリチウム二次電池。

【0013】 [4] 前記非晶質炭素はX線回折法により求めた(002)面の面間隔 doo2=0.350~0.390nm, 平均粒径が1~30μm、前記黒鉛質炭素繊維が(002)面の面間隔 doo2=0.340~0.350nm, 平均繊維径が0.005~0.1μm, 平均繊 20維長が150μm未満である複合負極を用いた前記のリチウム二次電池。

【0014】 [5] 前記複合負極中の黒鉛質炭素繊維の含有量が、非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して0.1~50重量%になるよう複合化した前記のリチウム二次電池。

【0015】〔6〕 金属リチウムに対する電位が3~6 Vの領域でリチウムが挿入,離脱するリチウムと遷移金属の複合酸化物を正極とし、多孔質樹脂シートのセパレータ、および、非水電解液もしくは固体電解質を有す 30 る前記のリチウム二次電池。

【0016】〔7〕 前記複合酸化物が、スピネル構造のリチウムとマンガンを含む前記のリチウム二次電池。

【0017】 [8] 前記のリチウム二次電池の単数、または、複数を直列または並列に接続した組電池を搭載したことを特徴とする電気装置。

[0018]

【発明の実施の形態】上記において黒鉛質炭素繊維を非晶質炭素と黒鉛質炭素繊維の和に対して 0.1~50重量%となるように混合し、これに結着剤としてポリビニリデンフルオライド (PVdF)をNーメチルー2ーピロリドン (NMP) に溶解した溶液を用いてスラリー状にし、これを集電体である銅箔面上に塗布し、該銅箔をプレス、乾燥して複合負極を作製した。

【0019】非晶質炭素の平均粒径 $1\sim30\mu$ mとし、これと黒鉛質炭素繊維を複合化することで充填密度が上がり、サイクル特性、出力特性を向上させることができる。

【0020】しかし、黒鉛質炭素繊維の配合割合が多過ぎたり、その平均繊維長を150μm以上のものでは、

充填密度が上がらなくなる。この充填密度が上がらない 理由としては、該炭素繊維長が大き過ぎると結着剤を介 しての合剤の分散性が悪くなり、配合割合が多過ぎると 該炭素繊維がクッションの役割をして、電極をプレスす る際の圧力を吸収して充填密度が十分に上がらなくなる ものと考えられる。

【0021】なお、上記の充填密度が高くなると、電池のエネルギー密度を大きくできる効果がある。

【0022】充填密度の高い負極を得るためには、黒鉛質炭素繊維の平均繊維長が 150μ m未満、並びに、その配合割合を $0.1\sim50$ 重量%の範囲内とすることが望ましい。なお、(002)面の面間隔 $d002 \le 0.35$ 0 nmの黒鉛質炭素繊維の割合が50重量%以上になると、電池の安全性に影響を及ぼす恐れがある。

【0023】また、黒鉛質炭素繊維としては、他にd $002=0.335\sim0.349$ n m, 平均繊維径が $0.1\sim5$ μ m, 平均繊維長が150 μ m未満のもの、あるいは、 $d002=0.340\sim0.350$ n m, 平均繊維径が $0.005\sim0.1$ μ m, 平均繊維長が150 μ m未満のものも用いることができる。

【0024】特に、気相成長で得られたdoo2=0.335 ~0.349 nm、平均繊維径が $0.1\sim5$ μ m、平均繊維長が150 μ m未満である黒鉛質炭素繊維は、その配合割合が $0.5\sim20$ 重量%で混合することが望ました。

【0025】これらの複合負極を用いることで、負極上に保護被膜を形成し、正極からの遷移金属溶出による負極の劣化を抑制し、4V以上の高電位正極を用いることが可能となる。

【0026】こうして得られた負極を用いた本発明のリチウム二次電池の構成を説明する。通常、用いられる正極活物質、負極活物質、セパレータ、および、電解液と組み合わせることで、角形、扁平形および円筒形など目的に応じた形状のリチウム電池が形成できる。

【0027】正極活物質としては、LiCoO2, Li NiO2, LiMn2O4, Li1+xMn2-xO4(但し、0 < x < 0.33) および該遷移金属複合酸化物の遷移金 属の一部を他の元素で置換した酸化物が用いられる。

【0028】セパレータとしては、多孔質ポリプロピレ 40 ン、ポリエステルやポリオレフィン系樹脂の多孔質膜が 用いられる。

【0029】電解液としては、プロピレンカーボネート (PC), エチレンカーボネート (EC) に副溶媒としてジメトキシエタン (DME), ジメチルカーボネート (DMC), ジエチルカーボネート (DEC), メチルエチルカーボネート (MEC) の1種以上を配合したものが用いられる。

【0030】また、電解質としては、LiPF6, Li BF4, LICIO4等が用いられ、上記溶媒に溶解した 50 ものが用いられる。

特開2001-68110

【0031】この他にもポリエチレンオキシド(PE O), ポリアクリルニトリル (PAN), ポリビニリデ ンフルオライド (PVdF) などの固体電解質を用いる ことが可能である。

【0032】負極活物質としては、本発明における非晶 質炭素に黒鉛質炭素繊維を混合した複合負極が用いられ る。

【0033】 〔実施例 1〕本発明のリチウム二次電池 の複合負極は次のようにして作製した。

晶質炭素と、平均繊維径0.2μm、平均繊維長が20 μmの黒鉛質炭素繊維を重量比90:10で機械的に混 合した。

【0035】この炭素に結着剤としてPVdFをNMP に溶解した溶液を用い、前記非晶質炭素と黒鉛質炭素繊 維の総和と、PVdFとが重量比90:10となるよう 十分に混練しスラリーとした。このスラリーをCu箔か らなる負極集電体の表面に塗布した。この負極の走査型 電子顕微鏡像と、X線回折パターンを図1,図2にそれ ぞれ示す。

【0036】図1では非晶質炭素の粒子間を黒鉛質炭素 繊維が充填し、高密度負極を形成している。また、図2 には非晶質炭素のブロードなピークと、黒鉛質炭素繊維 0 doo2 = 0.337 n m のシャープなピークが認められ

【0037】上記の方法で平均繊維径0.2 μm, 平均 繊維長が20 μm, 100 μm, 180 μmの3種の黒 鉛質炭素繊維と、平均繊維径11μm, 平均繊維長が1 10 μm, 130 μm, 180 μmの3種の黒鉛質炭素 繊維をそれぞれ非晶質炭素と混合し、非晶質炭素と黒鉛 30 質炭素繊維の和に対し10~70重量%配合した複合負 極を作製し、これらの充填密度を調べた。その結果を図 3に示す。

【0038】黒鉛質炭素繊維の平均繊維径が 0.2 μ m と11μmとでは、平均繊維径180μmのものを用い た電極は、他の電極と比べ充填密度が低い。

【0039】また、黒鉛質炭素繊維の平均繊維径が0. 2μmのものは、黒鉛質炭素繊維の割合が20重量%よ り多くなると充填密度が低くなり、黒鉛質炭素繊維の平 均繊維径が11 µ mのものでは、黒鉛質炭素繊維の割合 が50重量%より多くなると充填密度が低くなる。

【0040】 [実施例 2] 本発明のリチウム二次電池 は次のようにして作製した。

【0041】正極活物質には、Li1.05Mn1.95O4と した。この正極活物質と天然黒鉛、PVdFのNMP溶 液とを混合し、十分に混練したものを正極スラリーとし た。Li1.05Mn1.95O4, 天然黒鉛, PVdFの混合 比は重量比で85:10:5とした。

【0042】このスラリーをAl箔からなる正極集電体 の表面に塗布した。また、負極は次に示す方法で作製し た。

【0043】負極活物質には平均粒径20μmの非晶質 炭素と、平均繊維径 0.2 μm, 平均繊維長 2 0 μ mの 黒鉛質炭素繊維を重量比90:10で機械的に混合し た。この炭素に結着剤としてPVdFをNMPに溶解し た溶液を用い、炭素とPVdFが重量比で90:10と なるように十分に混練した。このスラリーをCu箔から なる負極集電体の表面に塗布した。

【0044】電解液は、体積比が1:2のECとDMC 【0034】負極活物質には、平均粒径が20μmの非 10 の混合溶媒に電解質としてLiPF6を前記混合溶媒に 対し、1mo1/1含有させたものを用い、リチウムニ 次電池 A 1 を作製した。

> 【0045】また、正極活物質、負極活物質、電解液等 を変えて、リチウム二次電池A2~A9を作製した。

> 【0046】 [比較例 1] 実施例2の方法で、正極活 物質が、Li1.05Mn1.95O4, 負極活物質は平均粒径 が20 μmの非晶質炭素と、平均繊維径13 μm, 平均 繊維長200μmの黒鉛晶質炭素繊維を、両者の混合比 が80:20となるよう混合した複合負極を用いてリチ ウム二次電池B1を作製した。

> 【0047】 〔比較例 2〕比較例1の負極活物質が平 均粒径が20μmの非晶質炭素と、平均繊維径13μ m, 平均繊維長 1 0 0 μ m の 非晶質 炭素繊維 を、 両者 の 混合比が80:20となるよう混合した複合負極を用い てリチウム二次電池B2を作製した。

> 【0048】 [比較例 3] 比較例1の負極活物質が、 平均粒径が 0 μ mの黒鉛粒子と、平均繊維径 1 3 μ m, 平均繊維長 1 0 0 μ mの非晶質炭素繊維を、両者の混合 比が80:20となるよう混合した複合負極を用いたリ チウム二次電池B3を作製した。

> 【0049】 [比較例 4] 比較例1の負極活物質が、 平均粒径が 20μmの非晶質粒子と、平均繊維径0.2 μm, 平均繊維長 2 0 μmの非晶質炭素繊維を、両者の 混合比が50:50となるよう混合した複合負極を用い たリチウム二次電池B4を作製した。

> 【0050】 [比較例 5] 比較例1の負極活物質が、 平均粒径が 20 μ m の非晶質粒子と、平均繊維径 2 μ m, 平均繊維長 1 0 μ m の非晶質炭素繊維を、両者の混 合比が40:60となるよう混合した複合負極を用いて リチウム二次電池B5を作製した。

> 【0051】〔実施例 3〕実施例2で作製したリチウ ム二次電池A1~A9および比較例1~5で作製した電 池B1~B5の角電池について、寿命サイクル、並び に、サイクル初期の放電容量を表1に示す。

> 【0052】図4は、本実施例の電池の正負電極捲回体 の構成を示す模式斜視図である。また、図5は、上記正 負電極捲回体を用いた円筒型Li二次形電の模式断面図 である。

[0053]

【表1】

Я

表 1

	建池		負極	炭素繊維(μn)		炭素繊維		寿命	放電
		正極活物質		平均	平均	含有贵	電解液	9132	容量
	番号		活物質	繊維径	繊維長	(重量%)			(mAh)
	A 1	Li, 05 Mn. 0504	a	0.2	20	10	1	1139	865
	A 2	R	b	10	50	IJ	н	1185	905
	A 3	П	С	0.01	10	l)	#	1048	830
	A 4	,;;	b	10	50	20	Н	1247	910
	A 5	H	n	W	. #	30	"	1331	890
	A 6	Li CoO ₂	Л	IJ	"	20	η	1811	1040
	A 7	LiNiO ₂	"	"	"	u	77	1155	1100
	A 8	LiMn ₂ 0 ₄	//	"	"	"	77	1083	850
	A 9	Li. 05MD1. 9504	11	II.	//	II .		1062	880
比較例1	B 1	U	С	13	200	"	7	725	750
"2	B 2	U	11	//	100	D	"	582	730
<i>"</i> 3	B 3	U	77	#	"	"	"	853	760
" 4	B 4	U	п	0.2	20	50	IJ	920	715
" 5	B 5	u u	П	2	10	60	U	960	690

負極活物質

a:非晶質炭素+気相成長黒鉛質炭素繊維 b:非晶質炭素+ビッチ系黒鉛質炭素繊維

c: 非晶質炭素+黒鉛質炭素繊維

電解液

U: IM LiPF₆/EC+MEC (1:2)

【0054】充放電速度 I C, 充電終止電圧 4.2 V, 放電終止電圧 2.7 Vとして、25℃の高温層内でサイクル特性を調べた。

【0055】寿命サイクルは初期放電容量に対する放電容量の割合が70%までに低下する時点でのサイクル数を示す。

【0056】実施例の電池 $A1\sim A9$ は、サイクル寿命が1,000サイクルを超えているのに対し、比較例の電池 $B1\sim B5$ は、サイクル寿命が短く放電容量も小さい。

【0057】上記から、本発明による複合負極を用いた 電池の放電容量が大きく、サイクル特性が良好なことが 分かる。

【0058】 [実施例 4] 前記実施例に基づき、高さ120mm×幅160mm×奥行き45mmの角型リチウム二次電池を8個作製した。電池の総容量は68Ah,平均作動電圧3.7V、放電エネルギー容量は250Whである。この8個の電池を直列に接続し、2KWhの組電池を作製した。該組電池20個を用いて組電池モジュール15を電気自動車16へ搭載した。なお、図6に該電気自動車の構成を示す。

【0059】電気自動車16の前面には、走行時に外気がボンネット内へ流れ込むように通風孔17を設けた。電気自動車のボンネット内部に組電池モジュール15を設置し、運転者が制御装置18を操作することにより、変換機19を作動させて組電池モジュール15からの出力を増減できるように構成した。変換機19から供給される電力を利用してモーター20で車輪21を駆動し、電気自動車を走行させた。その結果、電気自動車として実用的に十分な性能を得ることができた。

【0060】本実施例では、電気自動車を用いた場合について説明したが、本発明のリチウム二次電池は、電力貯蔵システムを始め、パーソナルコンピュータや携帯電話等の各種電気装置の電源として使用できることは説明するまでもない。

[0061]

【発明の効果】本発明によれば、非晶質炭素と、炭素繊維を複合化した負極を用いることにより、リチウム二次 電池の安全性とサイクル寿命を向上することができる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例の負極の走査型電子顕微鏡像の模式図である。

【図2】本実施例の負極のX線回折パターンを示すグラフである。

【図3】黒鉛質炭素繊維の平均繊維径並びに平均繊維長 と充填密度との関係を示すグラフである。

【図4】実施例3の電池の正負電極捲回体の構成を示す模式斜視図である。

【図5】実施例3の円筒型Li二次電池の模式断面図で 0 ある。

【図6】本発明のリチウム二次電池モジュールを搭載した電気自動車の模式構成図である。

【符号の説明】

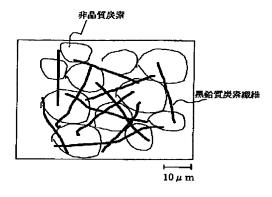
4…正極、5…負極、6…セパレータ、7…負極タブ、8…正極タブ、9…絶縁板、10…ガスケット、11…電池蓋、12…電池缶、13…従来型電池、14…本発明電池、15…組電池モジュール、16…電気自動車、17…通風孔、18…制御装置、19…変換機、20…モーター、21…車輪。

BEST AVAILABLE COPY

50

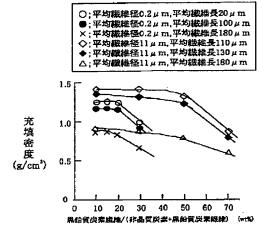
【図1】

2 1



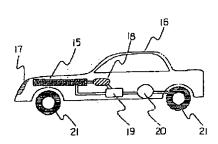
【図3】

図 3



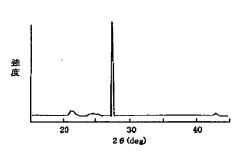
【図6】

⊠ 6



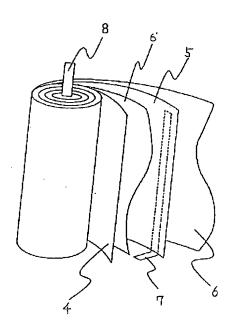
15…組電池モジュール 16…電気自動車 17…源風孔 18…制御装置 19…変換機 20…モーター 21…車輪 【図2】

図 2



【図4】

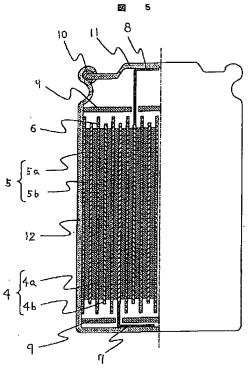
☑ 4



4…正極 5…負極 6…セパレータ 7…負極タブ 8…正種タブ

BEST AVAILABLE CUP

【図5】



9…絶縁板 10…ガスケット 11…電池監 12…電池缶

フロントページの続き

(72) 発明者 葛西 昌弘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 熊代 祥晃

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 (72)発明者 堀場 達雄

東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号 新神戸電機株式会社リチウムイオン電池事 業推進センタ内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB01 BB05 BC01

BC02 BC06 BD00 BD02 BD04

5H014 AA01 AA06 EE08 EE10 HH00

HH01 HH06

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03

AMO4 AMO6 AMO7 AM16 BJ02

BJ14 DJ06 DJ16 DJ17 HJ01

HJ04 HJ05 HJ13 HJ18

BEST AVAILABLE COPY